

PCT/JP00/04419

04.07.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 18 AUG 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月 6日

JP00/04419

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第223391号

出 願 人

Applicant (s):

松下電器産業株式会社

EKU

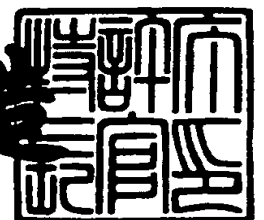
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3060454

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205010023

【提出日】 平成11年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 岩本 和也

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 尾浦 孝文

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 中西 真二

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 上田 敦史

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 越名 秀

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【ブルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

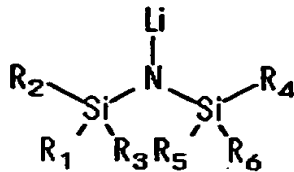
【発明の名称】 高分子固体電解質およびそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子骨格中にシリルアミド結合（Si-N-Si結合）を有するリチウムイオン伝導性の高分子固体電解質。

【請求項2】 少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する有機化合物と（化1）に示したリチウムシリルアミド化合物を混合し、重合せしめたことを特徴とする高分子固体電解質。

【化1】



（ $R_1 \sim R_6$ は炭素数1～4のアルキル基であって、 $R_1 \sim R_6$ はすべて同じでも一部が異なってもよい）

【請求項3】 リチウムシリルアミド化合物がリチウムビス（トリメチルシリル）アミドであることを特徴とする請求項2記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の高分子固体電解質を具備するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な高分子固体電解質および該高分子固体電解質を用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。これらリチウム二次電池に用いられる電解質は、有機溶媒にヘキサフルオロリン酸リチ

ウムやテトラフルオロホウ酸リチウムを溶質として溶解したものが多く用いられている。しかしながら、上記の電解質は液体であるがゆえに、漏液、凍結、蒸発といった問題があると同時に、形状の自由度・軽量化が困難であるといった課題があった。

【0003】

また、近年では漏液の心配がなく、凍結・蒸発の問題も起こり得ない $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ や Li_3N などの無機固体電解質が知られるようになった。しかし、これらの無機固体電解質は、粉碎、電極材料との混合、成形性に課題がある。

【0004】

これらの課題を解決する手段として、高分子固体電解質の研究・開発が近年盛んになってきている。高分子固体電解質を用いれば、上述の漏液、蒸発、凍結、形状の自由度・成形性といった課題を解決できることが期待される。

【0005】

この高分子固体電解質は、2つに大別できる。

【0006】

1つは、近年、開発の盛んな、特開平4-306560号公報、特開平7-82450号公報に開示されているように高分子マトリックス中に電解液を保持させたいわゆる”ゲル”高分子電解質、もう1つは、ポリエチレンオキサイドにリチウム塩を溶解させたものや特開平10-204172号公報あるいは特開平11-154416号公報に開示されている、電解液を含有せず、高分子中をリチウムイオンが移動するいわゆる”ドライ”高分子電解質である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

”ゲル”高分子電解質は特開平4-306560号公報、特開平7-82450号公報に開示されているように、ポリアクリロニトリルのような極性高分子と溶質を有機溶媒に溶解させた電解液からなるものがある。これらの”ゲル”高分子電解質の性能は保持されている電解液の特性を上回ることではなく、凍結、蒸発といった課題は依然残るものである。

【0008】

一方、“ドライ”高分子電解質は古くから検討されている、ポリエチレンオキサイドにリチウム塩を溶解させたものや特開平10-204172号公報に開示されているようにポリエーテル共重合体の架橋体を高分子骨格にもち、溶質を溶解したものが例示できる。しかしながら、これらの“ドライ”高分子電解質は可動カチオン（たとえばリチウムイオン）の対アニオンが移動する、すなわち対アニオンがポリマー鎖で固定化されていないために、電池内に適用した際に、これらアニオンも移動する。そのために、カチオン輸率が低くなり、すなわちカチオン伝導が低いものとなり、物質移動律速となって高率充放電に追従できなくなるといった課題を有する。この課題を解決するのがシングルイオン導電性固体高分子電解質である。シングルイオン導電性高分子固体電解質としては、特開平11-154416号公報に開示されているものが例示できる。

【0009】

しかしながら、特開平11-154416号公報に開示の高分子固体電解質はその合成が煩雑である上、極めて長時間を要し、工業的に電気化学デバイスであるリチウム二次電池に仕上げることは非常に困難である。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物と、リチウムシリルアミド化合物を混合、重合させることにより、リチウムイオン伝導性高分子固体電解質となり得ることを見出したことに基づき、対アニオンが高分子鎖中に取り込まれた骨格を有するためシングルイオン導電性を有し、カチオン輸率の高い新規な高分子固体電解質を簡便に製造し、該高分子固体電解質二次電池を提供することができるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は高分子骨格中にシリルアミド結合（Si-N-Si結合）を有することによりリチウムイオン伝導性に優れた高分子固体電解質を見出したものである

【0012】

上記高分子固体電解質は少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する有機化合物と(化1)に示したリチウムシリルアミド化合物を混合し、重合させることにより、得ることができる。

【0013】

その場合、リチウムシリルアミド化合物にはリチウムビス(トリメチルシリル)アミドを用いることができる。

【0014】

本発明に用いられるリチウムシリルアミド化合物としてはリチウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビス(トリエチルシリル)アミドが用いられる。

【0015】

また、炭素-炭素二重結合を有する化合物としては、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノルマルプロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ノルマルブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、ブタジエン、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられるが、その他炭素-炭素二重結合を有する化合物であれば重合は可能である。

【0016】

正極及び負極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極活物質や負極材料に導電剤、および本発明の高分子固体電解質を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製されたものである。

【0017】

本発明に用いられる負極用導電剤は、電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維

維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。また、本発明の負極材料のうち、炭素などはそれ自身電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくてもよい。

【0018】

本発明に用いられる負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～500 μm のものが用いられる。

【0019】

本発明に用いられる負極材料は金属リチウム、リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料を使用して構成する。リチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、人造黒鉛や天然黒鉛などのグラファイト類、フッ化黒鉛、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭素等の炭素材料やポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 TiS_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物、アルミニウム、インジウムなどのリチウムと合金化する金属、シリコン化合物、珪化物等の金属間化合物などが挙げられる。中でも、炭素材料が適しており、例えば、（002）面の面間隔が0.340 nm以下であるような炭素材料、すなわちグラ

ファイトを用いる場合、電池のエネルギー密度が向上する。また、これらの負極材料を混合して用いることもできる。

【0020】

本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{MyO}$ のうち少なくとも一種）、（ここで $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $z=2.0\sim2.3$ ）があげられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。ただし、二硫化チタンなどの遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等の他の正極活物質を用いることも可能である。また、複数の異なった正極活物質を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1\sim30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0021】

本発明で使用される正極用導電剤は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、 $1\sim50$ 重量%が好ましく、特に $1\sim30$ 重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、 $2\sim15$ 重量%が特に好ましい。

【0022】

本発明に用いられる正極用集電体としては、用いる正極材料の充放電電位にお

いて化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、あるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0023】

電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導伝剤、圧力増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、 $0 \sim 30$ 重量%が好ましい。

【0024】

本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0025】

電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。

【0026】

また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

【0027】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれら

の実施例に限定されるものではない。

【0028】

アクリル酸エチル（分子量：100.117）2.002gとリチウムビス（トリメチルシリル）アミド（分子量：167.330）3.3466gを乾燥雰囲気（露点-30℃以下）の下で30分間、攪拌、混合した。得られた混合液をふっ素樹脂板の上に流し、ドクターブレードで100μAの厚さに延伸し、1時間重合させ、厚さ95μAの高分子固体電解質薄膜を得た。

【0029】

得られた高分子固体電解質を幅1cm、長さ2cmに切り取り、ガラス板の上に載せ、長さ方向の両端にそれぞれ5mmの幅で導電性カーボンペーストを塗布し、測定電極とした。この電極を用いて、交流インピーダンス法によりインピーダンスを測定したところ、284.5kΩの抵抗が得られ、イオン伝導度に換算すると $3.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0030】

次に高分子固体電解質リチウム二次電池を作製した。

【0031】

正極板は、コバルト酸リチウム粉末85重量%に対し、導電剤の炭素粉末10重量%と実施例1で作製したと同様のアクリル酸エチルとリチウムビス（トリメチルシリル）アミドの混合液5重量%とを混合し、該混合物をアルミ箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0032】

一方、負極板は、人造黒鉛75重量%に対し、導電剤である炭素粉末20重量%と実施例1で作製したと同様のアクリル酸エチルとリチウムビス（トリメチルシリル）アミドの混合液5重量%とを混合し、該混合物を銅箔からなる負極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。

【0033】

得られた正極板と負極板の表面に実施例1で作製したと同様のアクリル酸エチル-リチウムビス（トリメチルシリル）アミド混合液を塗布し、20分間乾燥させてタッキング（粘着性）の残る状態で正極板と負極板を対向させ、圧着し、1

時間放置して重合させた。

【0034】

このようにして得られた正極、高分子固体電解質と負極の三層構造の素子を適当な大きさに切り出し、コイン型電池ケース（外径20mm、厚さ1.6mm）内に収め、コイン型高分子固体電解質二次電池を作製した。なお、得られた電池の正極活物質から計算される理論容量は20mAhである。

【0035】

作製したコイン型電池を充放電電流1mA、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vで充放電試験を実施した。その際の充放電曲線を図1に示す。図1に示したように、1mAの充放電電流で理論容量どおり約20mAhの充放電容量が得られることがわかった。

【0036】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物と、リチウムシリルアミド化合物を混合、重合させることにより、対アニオンが高分子鎖中に取り込まれたシングルイオン導電性であるためにリチウムイオン輸率が高いリチウムイオン伝導性高分子固体電解質を簡便に製造することができ、さらに、高分子固体電解質二次電池が得られる。

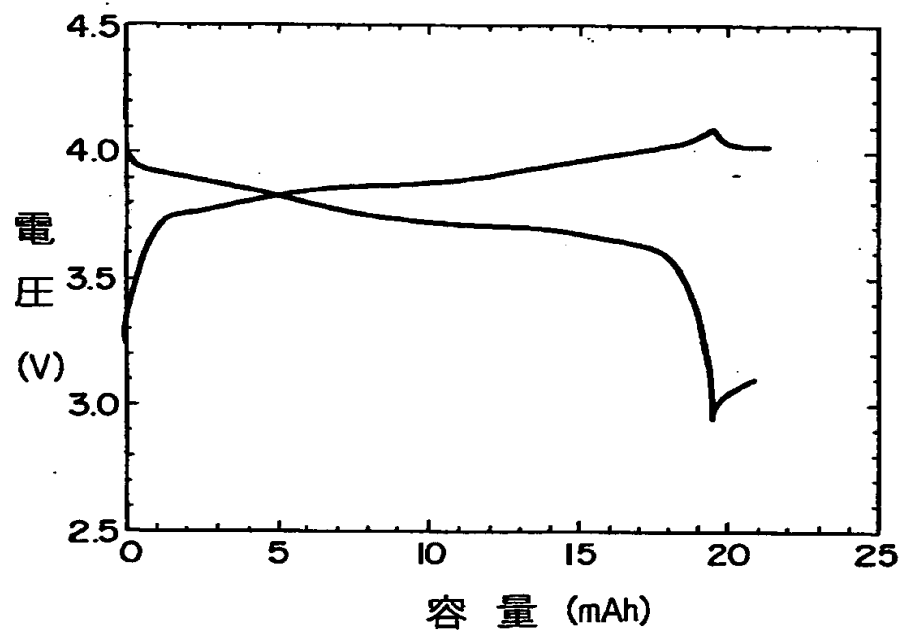
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の高分子固体電解質リチウム二次電池の充放電曲線を示す図

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ”ドライ” 高分子電解質は可動カチオン（たとえばリチウムイオン）の対アニオンが移動する、すなわち対アニオンがポリマー鎖で固定化されていないために、電池内に適用した際に、これらアニオンも移動する。そのために、カチオン輸率が低くなり、すなわちカチオン伝導が低いものとなり、物質移動律速となって高率充放電に追従できなくなるといった課題を有する。

【解決手段】 炭素－炭素二重結合を有する有機化合物と、リチウムシリルアミド化合物を混合、重合させ、対アニオンが高分子鎖中に取り込まれた骨格を有するリチウムイオン伝導性高分子固体電解質とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)